

ル抽出は一部のアルコール物質で低い値が見られる。アセトン抽出では 85%から 102%の範囲である。IPA 抽出では 96%から 125%の範囲であるが 100%を超える化学物質が多く見られる。ノナール、デカールのアルデヒド類ではアセトン抽出が良好であった（99.0、102.0%）。エステル類のジメチルジスルフィドのメタノール抽出は 90%であるがアセトン抽出は 68%であった。ケトン類、脂肪族炭化水素類、テルペン類、ハロゲン類では 4 種類の抽出溶液には抽出率に著しい差は見られない。フラン類では二硫化炭素の抽出率が低い。芳香族炭化水素ではスチレンの抽出率が低い。（アセトン 31.3%、メタノール 75.3%、IPA 8.5%、二硫化炭素 11.2%）この要因は活性炭に抽出溶剤を加えた時に発生する反応熱によりスチレンが他の物質へ変化する、もしくは重合することにより系の中のスチレンモノマーが減少し、見かけ上、脱着率が減少しているのではないかと考えられる（表 3）。

3. 定量下限値

標準溶液の検量線は 0、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0ppm (V/V) 濃度を調製した（溶液 A）。濃度への換算は試薬重量と試薬純度から計算した。次に抽出率を補正するために標準溶液の各 1000 倍の濃度を作成し、活性炭に各濃度 1 μ l を添加、1ml のアセトン二硫化炭素溶液抽出して、これを活性炭添加検量線とした（活性炭 B）。

この 2 種類の検量線の傾きを比較すると (N=3) スチレンの活性炭添加検量線傾きが標準溶液検量線よりも 2.6 倍の傾きが減少している。この傾きを用いてスチレンの抽出率を算出すると 81%となる。

装置定量下限値は検量線濃度 0.1ppm (V/V) を用いて 5 回測定してその標準偏差の 10 倍とした。この定量下限値と捕集速度から捕集日を二日の場合（2880 分）の環境下限濃度は 0.1 から 3.4 μ g/m³の低濃度となる（表 4）。

4. 平成 21 年度北海道札幌地区の測定事例

札幌地区では一戸建て 38 件、集合住宅 41 件の居間の気中濃度を測定した。採集時間は 2 日間である。一戸建てと集合住宅の濃度を比較すると、

パラジクロロベンゼンは集合住宅のうち 2 軒で指針値を超えていた。n-ウンデカンも集合住宅のうち 2 軒で 300 μ g/m³を超えている。 α -ピネンは一戸建てに 100 μ g/m³を超える住宅が多い。MVOC が検出された化学物質は 2-エチル-1-ヘキサノール、3-メチル-1-ブタノール、3-オクタンが検出されている（表 5）。

D. 考察

シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会中間報告書（厚生省生活衛生局企画課、生活化学安全対策室）にはトルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、パラジクロロベンゼンなどの分析の基準に GC/MS を用いることを求めている。また、分析機器の性能条件も詳細に決められている。今回使用した機器もこれらの性能に適合している。確認イオンと定量イオンの選定は MS イオンの組み合わせを変えて検討した結果は表 2 の定量イオンと確認イオンを決定した。この組み合わせは一般的に言われている一番強度の強いイオンを定量イオンに、二番目の強度のイオンを確認イオンとして測定・定量操作を行うことと一致している。2, 4-ジメチルペンタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン、n-ウンデカン、n-テトラデカン、n-ノナン、n-デカンは定量、確認イオン（43、57）が同じであるが保持時間が異なるので定量には問題が無い。その他、エチルベンゼンとキシレン（91、106）、トリメチルベンゼンの異性体（105、120）、n-トリデカン、n-ペンタデカン、n-ヘキサデカン（57、71）保持時間が異なることから分析精度に問題は無いと思われる。これらイオンを用いた検量線は 0.01 から 10 μ g/ml までの直線が得られ、低濃度の分析に十分に適応できると考える（表 2、4）。定量下限値はアルコール類化合物が一般的に低い値となっている。これは GC/FID 検出器でも見られ、一般的な傾向と思われる。また標準溶液の検量線と活性炭に標準溶液を添加した検量線の傾きを比較した場合著しく異なるのはスチレンで傾き比が 38%である。これはスチレンが活性炭と溶剤の反応熱で、重合や他の化合物に変化すると考えられる（表 4）。アルコー

ルと二硫化炭素抽出溶液は活性炭との発熱温度が低い。このことから他の化合物への変化が少なく抽出率が75%と他の抽出溶媒に比べて高値であると思われる。4種類の抽出溶液の比較ではアルコール類化合物は二硫化炭素抽出では低い。他の抽出溶液は抽出目的化合物によって適否？があるが、総合的にアセトン・二硫化炭素抽出溶液が優れていると思われる。北海道札幌地区での住宅測定事例では平成17年から19年ではパラジクロロベンゼンの指針値を超えた事例は見られなかったが今回集合住宅で指針値超えた住宅が2例見られた。またMVOCとしての2-エチル-1-ヘキサノールは低濃度であるが多くの住居で見られている。VOCとMVOCを同時に測定できることが明らかとなり、使用する有機溶剤も半分となり、コストが低くなりまたCO₂排出の環境汚染にも配慮されている。

E. 結論

- 1) 本GC/MS条件で化学物質（MVOC）13種類の測定とVOCの43種類の測定56物質の測定が可能である。
- 2) 4種類の溶媒抽出では二硫化炭素とアセトン5%の条件の抽出率が良い
- 3) スチレンの抽出率は低いですが活性炭添加検量線を用いることで85%まで改善した。
- 3) 拡散法で二日採集した場合の環境下限濃度は0.1から3.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の低濃度分析が可能である。
- 4) MVOCが検出された化学物質は2-エチル-1-ヘキサノール、3-メチル-1-ブタノール、3-オクタンである。
- 5) 一つのサンプラーでVOC、MVOCの測定が可能となり、コストの減少と使用する抽出溶剤が少なくなり、CO₂などの環境汚染にも考慮されている。

F. 健康危険情報

なし。

G. 研究発表

1. 論文発表

現在予定なし。

2. 学会発表

平成21年11月有機溶剤中毒研究会で報告

平成22年83回日本産業衛生学会で発表予定。

H. 知的財産権の出願・登録状況（予定を含む。）

1. 特許取得

考えていない。

2. 実用新案登録

考えていない。

3. その他

特になし

参考文献

Schleibinger H., Lau β mann D., Bratting C., Mangler M., Eis D., Ruden H., :Emission and emission rates of MVOC and the possibility for predicting hidden mold damage? Indoor Air 9: 98-104, 2005

Wessen B, Schoeps KO., : Microbial volatile organic compounds—what substances can be found in sick buildings? Analyst 121:1203-5. 1996

Katja E., Jutta B., Hanna O., Ursula K., Erich J., Lothar D. :Determination of selected microbial organic compounds by diffusive sampling and dua-column capillary GC-FID—a new feasible approach for detection of an exposure to indoor mould fungi? J. Environ. Monit., 1: 445-452, 1999

ANNE K.、YVES A.、VELI-MATTI K. : Sensory Irritating Potency of Some Microbial Volatile Organic Compounds (MVOCs) and a Mixture of Five MVOCs Archives of Environmental Health. 54 : 342-352, 1999

Pieckova E, Jesenska Z. : Microscopic fungi in dwellings and their health implications in

厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
分担研究報告書

- humans. Ann Agric Environ Med. ;6 : 1-11. 1999
- Yasugi T., Kawai T., Mizumuma K., Horiguti S., Iguchi H., Ikeda M. : Occupational dimethylformamide exposure 1. Diffusive sampling of dimethylformamide vapor for determination of time-weighted average concentration in air Int Arch Occup Environ Health 63:449-453 1992
- Kawai T., Yasugi T., Uchida Y., Ikeda M. A personal diffusive sampler for occupational acetone vapor exposure monitoring Toxicology Letters, 55:295-302 1991
- Kawai T., Yasugi T., Uchida Y., Ikeda M. : Personal Diffusive Sampler for Methanol a Hydrophilic Solvent. : Bull. Environ. Contam. Toxicol. 44:514-520 1990
- Araki A, Eitaki Y, Kawai T, Kishi R, et al: Diffusive sampling and measurement of microbial volatile organic compounds in indoor air. Indoor Air. 2009 ; 19(5): 421-32
- シックハウス症候群の実態解明及び具体的対応対策に関する研究：平成19年度 総括・分担研究報告書
- シックハウス症候群の原因解明のための全国規模の疫学研究—化学物質及び真菌・ダニ等による健康影響の評価と対策—：平成20年度 総括・分担研究報告書
- シックハウス症候群の実態解明及び具体的対応対策に関する研究：平成18年度 総括・分担研究報告書

厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
分担研究報告書

表1. 調査対象物質と試薬製造会社

番号	物質名	分類	試薬製造会社	その他
11	1-ブタノール	アルコール類	関東化学	
15	2-ペンタノール	アルコール類	Lancaster	MVOC
19	3-メチル-1-ブタノール	アルコール類	和光純薬	
21	2-メチル-1-ブタノール	アルコール類	東京化成	MVOC
23	1-ペンタノール	アルコール類	和光純薬	
37	1-オクテン-3-オール	アルコール類	Lancaster	MVOC
40	3-オクタノール	アルコール類	Lancaster	MVOC
45	2-エチル-1-ヘキサノール	アルコール類	東京化成	
48	ノナナル	アルデヒド類	関東化学	厚労省
51	デカナル	アルデヒド類	関東化学	
4	酢酸エチル	エステル類	関東化学	
27	酢酸ブチル	エステル類	関東化学	
2	メチルエチルケトン	ケトン類	関東化学	
20	メチルイソブチルケトン	ケトン類	関東化学	
25	2-ヘキサノン	ケトン類	Lancaster	MVOC
32	2-ペンタノン	ケトン類	Lancaster	
39	3-オクタン	ケトン類	和光純薬	MVOC
5	n-ヘキサン	脂肪族炭化水素類	関東化学	
9	2,4-ジメチルペンタン	脂肪族炭化水素類	関東化学	
17	2,2,4-トリメチルペンタン	脂肪族炭化水素類	関東化学	
18	n-ヘプタン	脂肪族炭化水素類	関東化学	
28	n-オクタン	脂肪族炭化水素類	関東化学	
35	n-ノナン	脂肪族炭化水素類	関東化学	
43	n-デカン	脂肪族炭化水素類	関東化学	
49	n-ウンデカン	脂肪族炭化水素類	関東化学	
52	n-ドデカン	脂肪族炭化水素類	関東化学	
53	n-トリデカン	脂肪族炭化水素類	関東化学	
54	n-テトラデカン	脂肪族炭化水素類	関東化学	厚労省
55	n-ペンタデカン	脂肪族炭化水素類	関東化学	
56	n-ヘキサデカン	脂肪族炭化水素類	関東化学	
36	α-ピネン	テルペン類	関東化学	
47	リモネン	テルペン類	関東化学	
6	クロロホルム	ハロゲン類	関東化学	
8	1,2-ジクロロエタン	ハロゲン類	関東化学	
10	1,1,1-トリクロロエタン	ハロゲン類	関東化学	
13	四塩化炭素	ハロゲン類	関東化学	
14	1,2-ジクロロプロパン	ハロゲン類	関東化学	
16	トリクロロエチレン	ハロゲン類	関東化学	
26	クロロジプロモメタン	ハロゲン類	関東化学	
29	テトラクロロエチレン	ハロゲン類	関東化学	
44	パラジクロロベンゼン	ハロゲン類	関東化学	厚労省
3	2-メチルフラン	フラン類	東京化成	MVOC
7	3-メチルフラン	フラン類	東京化成	MVOC
41	2-ペンチルフラン	フラン類	東京化成	MVOC
12	ベンゼン	芳香族炭化水素	関東化学	
24	トルエン	芳香族炭化水素	関東化学	厚労省
30	エチルベンゼン	芳香族炭化水素	関東化学	厚労省
31	キシレン	芳香族炭化水素	関東化学	厚労省
33	スチレン	芳香族炭化水素	関東化学	厚労省
34	キシレン	芳香族炭化水素	関東化学	厚労省
38	1,3,5-トリメチルベンゼン	芳香族炭化水素	関東化学	
42	1,2,4-トリメチルベンゼン	芳香族炭化水素	関東化学	
46	1,2,3-トリメチルベンゼン	芳香族炭化水素	関東化学	
50	1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	芳香族炭化水素	関東化学	
22	ジメチルジスルフィド	その他	東京化成	MVOC

その他の欄に「MVOC」と記載している物質は、カビ・微生物由来の化学物質である。

「厚労省」と記載している物質は、厚労省で指針値を示している物質である。

厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
分担研究報告書

表2. 分析条件(保持時間と定量、確認イオン)

検出順位	物質名	GC/MS測定条件		
		保持時間	定量イオン	確認イオン
1	トルエンd8	21.10	100	99
2	メチルエチルケトン	9.55	43	72
3	2-メチルフラン	10.66	82	53
4	酢酸エチル	11.01	61	43
5	n-ヘキサン	11.08	57	56
6	クロロホルム	11.17	83	85
7	3-メチルフラン	11.29	82	53
8	1,2-ジクロロエタン	13.11	62	64
9	2,4-ジメチルペンタン	13.47	43	57
10	1,1,1-トリクロロエタン	13.85	97	99
11	1-ブタノール	14.94	56	43
12	ベンゼン	15.04	78	77
13	四塩化炭素	15.42	117	119
14	1,2-ジクロロプロパン	16.98	63	62
15	2-ペンタノール	17.31	55	73
16	トリクロロエチレン	17.54	130	132
17	2,2,4-トリメチルペンタン	17.73	57	41
18	n-ヘプタン	18.33	43	41
19	3-メチル-1-ブタノール	19.40	55	70
20	メチルイソブチルケトン	19.47	43	58
21	2-メチル-1-ブタノール	19.62	41	56
22	ジメチルジスルフィド	19.82	94	45
23	1-ペンタノール	21.01	55	70
24	トルエン	21.29	91	92
25	2-ヘキサノン	21.82	58	102
26	クロロジプロモメタン	22.02	127	129
27	酢酸ブチル	23.06	43	56
28	n-オクタン	23.26	43	57
29	テトラクロロエチレン	23.38	166	164
30	エチルベンゼン	25.29	91	106
31	メタ-ハラキシレン	25.61	91	106
32	2-ペンタノン	25.86	58	71
33	スチレン	26.24	104	103
34	オルトキシレン	26.43	91	106
36	n-ノナン	26.91	43	57
37	α-ピネン	28.20	93	92
38	1-オクテン-3-オール	28.85	57	72
39	1,3,5-トリメチルベンゼン	28.86	105	120
40	3-オクタン	28.97	57	72
41	3-オクタノール	29.36	59	83
42	2-ペンチルフラン	29.39	81	138
43	1,2,4-トリメチルベンゼン	29.63	105	120
44	n-デカン	29.90	43	57
45	パラジクロロベンゼン	30.03	146	148
46	2-エチル-1-ヘキサノール	30.26	57	83
47	1,2,3-トリメチルベンゼン	30.46	105	120
48	リモネン	30.78	68	67
49	ノナノール	32.15	57	98
50	n-ウンデカン	32.49	43	57
51	1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	32.94	119	134
52	デカノール	34.59	43	55
53	n-ドデカン	34.83	71	85
54	n-トリデカン	36.98	57	71
55	n-テトラデカン	38.98	43	57
56	n-ペンタデカン	40.86	57	71
57	n-ヘキサデカン	42.62	57	71

表 3. 4 種類の溶剤の抽出率

番号	物質名	分類	アセトン 5%	MeOH 5%	IPA 5%	CS ₂	
11	1-ブタノール	アルコール類	85.2	73.6	125.5	75.1	
15	2-ペンタノール		91.8	74.5	102.8	69.1	
19	3-メチル-1-ブタノール		84.9	71.1	96.2	44.3	
21	2-メチル-1-ブタノール		90.3	72.2	99.6	62.3	
23	1-ペンタノール		95.9	86.7	108.3	65.1	
37	1-オクテン-3-オール		102.0	101.5	101.4	69.3	
40	3-オクタノール		95.2	99.8	107.4	74.9	
45	2-エチル-1-ヘキサノール		94.8	91.1	102.9	40.0	
48	ノナール	アルデヒド類	99.9	-	87.2	68.6	
51	デカール		102.0	110.9	-	73.8	
4	酢酸エチル	エステル類	97.7	102.2	95.1	95.6	
27	酢酸ブチル		101.1	96.9	98.8	94.8	
2	メチルエチルケトン	ケトン類	85.8	100.9	101.2	97.5	
20	メチルイソブチルケトン		100.4	94.6	104.3	91.0	
25	2-ヘキサノン		101.8	89.6	99.8	87.9	
32	2-ペンタノン		102.0	89.9	90.3	79.3	
39	3-オクタン		101.7	103.9	97.3	85.8	
5	n-ヘキサン		脂肪族炭化 水素類	87.7	95.1	119.0	95.9
9	2, 4-ジメチルペンタン	99.0		95.4	104.6	99.6	
17	2, 2, 4-トリメチルペンタン	103.3		98.3	106.5	99.1	
18	n-ヘプタン	92.4		100.3	112.9	95.0	
28	n-オクタン	107.0		102.6	99.9	97.2	
35	n-ノナン	104.8		107.8	101.3	95.1	
43	n-デカン	103.9		92.1	102.9	97.2	
49	n-ウンデカン	97.4		99.4	99.1	88.9	
52	n-ドデカン	104.0		-	133.3	114.0	
53	n-トリデカン	101.2		104.5	106.9	88.0	
54	n-テトラデカン	107.6		77.4	132.0	113.7	
55	n-ペンタデカン	99.9		97.9	106.7	108.5	
56	n-ヘキサデカン	98.6		79.3	134.6	105.7	
36	α-ピネン	テルペン類		99.5	100.5	96.9	108.2
47	リモネン			102.7	143.4	102.4	76.4
6	クロロホルム	ハロゲン類		104.2	98.5	104.1	98.2
8	1, 2-ジクロロエタン		98.6	99.1	102.5	111.3	
10	1, 1, 1-トリクロロエタン		112.4	98.7	104.5	102.2	
13	四塩化炭素		104.2	95.1	101.8	101.5	
14	1, 2-ジクロロプロパン		97.6	96.7	101.4	106.2	
16	トリクロロエチレン		101.8	93.5	96.5	93.8	
26	クロロジブロモメタン		105.8	89.4	97.6	97.0	
29	テトラクロロエチレン		104.3	92.7	101.2	95.2	
44	パラジクロロベンゼン		85.1	84.2	89.2	82.9	
3	2-メチルフラン		フラン類	96.2	103.3	102.1	84.4
7	3-メチルフラン	96.3		-	98.7	72.6	
41	2-ペンチルフラン	95.8		130.9	96.6	81.7	
12	ベンゼン	芳香族炭化 水素類	82.2	102.5	109.3	80.9	
24	トルエン		90.1	97.3	116.1	150.8	
30	エチルベンゼン		97.9	92.8	98.7	92.1	
31	キシレン		91.9	96.4	103.4	97.8	
33	スチレン		31.3(81)	75.3	8.5	11.2	
34	キシレン		90.8	83.2	86.6	84.8	
38	1,3,5-トリメチルベンゼン		93.2	107.5	96.1	87.8	
42	1,2,4-トリメチルベンゼン		94.5	90.5	92.3	77.5	
46	1,2,3-トリメチルベンゼン		85.1	80.1	85.8	76.0	
50	1,2,4,5-テトラメチルベンゼン		87.0	86.2	85.1	75.9	
22	ジメチルジスルフィド		その他	68.1	90.8	69.2	43.0

抽出率はN=5の平均抽出率である。

スチレンのアセトン 5%の値中、(81) は活性炭添加検量線で求めた抽出率である。

厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
分担研究報告書

表4. 検量線の傾きと定量下限

番号	物質名	分類	検量線傾き		B/A*100	定量下限 値 $\mu\text{g/ml}$	捕集速度 ml/min	環境下限 濃度 $\mu\text{g/m}^3$	他	
			溶液 A	活性炭 B						
11	1-ブタノール	アルコール類	1.2	0.8	68.9	0.49	50.5	3.4		
15	2-ペンタノール		1.1	0.9	86.8	0.08	33.0	0.8	*	
19	3-メチル-1-ブタノール		1.7	1.3	80.4	0.06	43.0	0.5	*	
21	2-メチル-1-ブタノール		2.1	1.7	84.6	0.03	32.0	0.3	*	
23	1-ペンタノール		1.6	1.3	79.9	0.18	35.0	1.8	*	
37	1-オクテン-3-オール		3.7	3.2	85.9	0.07	32.0	0.7	*	
40	3-オクタノール		2.3	2.3	97.4	0.08	32.0	0.8	*	
45	2-エチル-1-ヘキサノール		4.0	3.9	95.6	0.11	23.2	1.6	*	
48	ノナノール		アルデヒド類	1.1	1.1	98.9	0.08	78.3	0.4	*
51	デカノール	0.7		0.7	97.4	0.18	100.0	0.6	*	
4	酢酸エチル	エステル類	0.4	0.4	86.1	0.10	45.5	0.8		
27	酢酸ブチル		3.3	3.6	111.8	0.01	25.7	0.2		
2	メチルエチルケトン	ケトン類	2.9	2.4	83.5	0.08	41.7	0.6		
20	メチルイソブチルケトン	ケトン類	2.4	2.6	107.3	0.03	37.3	0.3		
25	2-ヘキサノン	ケトン類	2.7	2.7	102.0	0.09	35.0	0.9	*	
32	2-ペンタノン	ケトン類	2.8	3.0	107.0	0.02	32.0	0.2	*	
39	3-オクタン	ケトン類	3.3	3.7	114.6	0.09	30.0	1.0	*	
5	n-ヘキサン	脂肪族炭化 水素類	2.3	2.3	103.1	0.02	45.2	0.2		
9	2, 4-ジメチルペンタン		2.1	2.6	120.3	0.03	36.5	0.3		
17	2, 2, 4-トリメチルペンタン		5.9	6.5	108.7	0.01	28.3	0.1	*	
18	n-ヘプタン		2.3	2.4	107.7	0.02	39.8	0.2		
28	n-オクタン		2.9	3.3	115.5	0.03	35.3	0.3		
35	n-ノナン		2.7	3.3	121.5	0.02	32.0	0.2		
43	n-デカン		2.6	3.3	124.1	0.03	24.9	0.4		
49	n-ウンデカン		2.6	3.2	124.6	0.03	11.7	0.9		
52	n-ドデカン		2.1	2.6	121.1	0.07	36.6	0.7	*	
53	n-トリデカン		3.5	4.2	120.0	0.04	15.0	1.0	*	
54	n-テトラデカン		2.4	2.9	122.8	0.08	-	-	*	
55	n-ペンタデカン		3.5	4.1	116.5	0.07	-	-	*	
56	n-ヘキサデカン		3.5	4.1	116.4	0.07	-	-	*	
36	α -ピネン		テルペン類	4.5	5.1	114.0	0.02	33.3	0.2	
47	リモネン			2.4	2.7	112.7	0.04	25.7	0.5	
6	クロロホルム	ハロゲン類	2.1	1.9	92.6	0.07	46.2	0.6		
8	1, 2-ジクロロエタン		1.7	1.6	92.8	0.04	47.1	0.3		
10	1, 1, 1-トリクロロエタン		2.4	2.4	100.5	0.02	42.4	0.2		
13	四塩化炭素		2.2	2.3	102.2	0.12	40.0	1.0		
14	1, 2-ジクロロプロパン		1.4	1.4	98.3	0.01	42.3	0.1		
16	トリクロロエチレン		1.9	1.8	95.8	0.03	44.0	0.3		
26	クロロジブロモメタン		1.5	1.5	103.8	0.02	38.5	0.2		
29	テトラクロロエチレン		2.4	2.4	102.0	0.02	39.0	0.2		
44	パラジクロロベンゼン		5.0	4.4	87.2	0.01	25.0	0.2		
3	2-メチルフラン	フラン類	2.7	2.2	82.3	0.02	50.0	0.1	*	
7	3-メチルフラン		1.9	1.6	83.7	0.03	50.0	0.2	*	
41	2-ペンチルフラン		7.5	8.6	113.9	0.02	45.0	0.2		
12	ベンゼン	芳香族炭化 水素類	6.2	5.8	93.3	0.02	37.1	0.2		
24	トルエン		6.8	6.8	100.3	0.04	47.7	0.3	*	
30	エチルベンゼン		8.0	8.7	109.0	0.05	38.5	0.5		
31	キシレン		6.3	6.5	104.2	0.02	37.6	0.2		
33	スチレン		5.4	2.0	38.2	0.01	21.1	0.2		
34	キシレン		6.4	6.3	98.5	0.01	36.1	0.1		
38	1,3,5-トリメチルベンゼン		7.1	7.8	108.9	0.01	31.9	0.2		
42	1,2,4-トリメチルベンゼン		7.3	7.3	100.6	0.02	28.9	0.2		
46	1,2,3-トリメチルベンゼン		7.0	6.4	91.8	0.02	29.1	0.2		
50	1,2,4,5-テトラメチルベンゼン		7.9	7.5	94.3	0.02	-	-		
22	ジメチルジスルフィド		その他	3.2	2.7	86.8	0.05	48.0	0.4	*

検量線の傾きはN=3の平均値である。

定量下限値は0.1 $\mu\text{g/ml}$ を5回測定した標準偏差の10倍とした。

他の欄に記載の*印は前回までに研究で求めた捕集速度である。

厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
 分担研究報告書

表 5. 札幌地区の VOC、MVOC の気中濃度 2009 年調査

物質名	集合住宅(N=41)		一戸建て(N=38)	
	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差
VOC1 パラジクロロベンゼン	43.0	145.1	5.7	15.7
VOC2 n-ウンデカン	35.7	96.4	19.6	26.5
VOC3 n-デカン	23.1	60.0	18.9	23.7
VOC4 リモネン	22.5	22.6	30.2	48.8
VOC5 酢酸エチル	19.8	67.9	7.3	6.0
VOC6 n-ノナン	12.0	42.0	9.4	9.9
VOC7 トルエン	11.9	31.7	11.2	11.0
VOC8 α -ピネン	8.8	46.5	29.2	78.4
VOC9 キシレン	7.4	16.7	9.4	7.6
VOC10 1,2,4-トリメチルベンゼン	7.1	20.3	8.6	11.1
MVOC1 2-エチル-1-ヘキサノール	4.0	7.6	1.7	0.7
MVOC2 3-メチル-1-ブタノール	2.7	9.6	2.1	2.9
MVOC3 3-オクタン	1.4	3.0	2.6	4.9

シックハウス症候群解明のための超小型拡散型サンプラーの開発 —1日の行動範囲における有機化合物の曝露濃度の測定—

研究分担者 河合 俊夫 中央労働災害防止協会大阪労働衛生総合センター

研究要旨

有機化合物による人への健康影響は有機化合物の毒性の強さとその曝露濃度に依存することが知られている。一般住宅環境や学校で起こっているシックハウス症候群の原因調査では主に室内から揮発する有機化学物の種類と室内(居間と寝室、教室)の環境濃度の測定が行われ、被験者の曝露濃度は測定されていない。

被験者の1日の行動範囲の曝露濃度を測定することはシックハウス症候群の原因解明の資料となる。しかし、従来の曝露測定機器は大きく、重く、目立ちやすい物であった。そこで今回は超小型、軽量で目立ちにくい曝露サンプラーを試作し、その性能を検討した。

捕集は拡散方式で、捕集剤は活性炭とDNPH(2,4-ジニトロフェニルヒドラジン)含浸シリカゲルが数ミリグラム含有されている。形、大きさはどちらも同じタイプで、長さ2cm×直径1.1cm、重さは1.5gである。このサンプリングの活性炭で捕集される有機化合物の捕集速度は、メチルエチルケトン10、1-ブタノール6.7、ベンゼン11.7、トルエン10、エチルベンゼン10、m/p/オキシレン10、スチレン3.3、ピネン8.3、パラジクロロベンゼン10、2-エチル-1-ヘキサノール3.3、リモネン6.7 mL/minとなった。DNPH含浸シリカゲルで捕集される有機化学物の捕集速度は、ホルムアルデヒド20.9、アセトアルデヒド22.7、アセトン19.7 mL/minが得られた。サンプラーを1日(24時間)捕集した場合のこれらの有機化合物の曝露定量下限濃度は1ppb~47ppbとなり低濃度まで測定が可能である。

研究協力者

坪井 樹 中央労働災害防止協会
大阪労働衛生総合センター
荒木 敦子 北海道大学大学院医学研究科

A. 研究目的

室内空気質汚染物質としての揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds)、ホルムアルデヒド、トルエン、キシレン、パラジクロロベンゼンなどはよく知られている。これ以外にも数多くの化学物質が測定され、シックハウス症候群との関連の研究がなされている。

平成16、17年「全国規模の疫学研究によるシックハウス症候群の実態と原因解明」岸玲子(北海道大学大学院医学研究科)では住居環境中の48有機化合物の測定(活性炭に捕

集揮発性有機化合物34種類とDNPH誘導物質14種類)と、微生物由来揮発性有機化合物8種類が測定され、シックハウス症候群との詳細関連を報告している。平成18年度は厚生労働省の「シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会」で示されている指針値および指針値案が示されている有機化学物質テトラデカン、ノナナール、C8-C16脂肪族飽和炭化水素の一部であるドデカン、トリデカン、2,2,4-トリメチルペンタン、ペンタデカン、ヘキサデカンおよびC8-C12脂肪族飽和アルデヒドのデカノールの室内環境濃度や小学校教室の環境濃度とシック症状との関連の解析を行った。

これら有機化合物とシック症状の関係をより明らかにするには、化学物質のリスクアセスメントの定理となっている(有害物質の人

への影響は物質の毒性の強さと曝露量に依存）曝露濃度を直接測定することが重要である。

今回は平成 21 年度の学童のアンケート調査で曝露濃度の測定に協力が得られる家庭の学童（小学生）の、1日の行動範囲における曝露濃度の調査を実施した。曝露濃度の測定は学童一人一人を対象としているのでサンプラーは目立たず、小型、軽量であることが望まれる。そして、低濃度まで測定が可能で、精度の高さが要求される。このことから拡散原理に基づく超小型サンプラーを試作し、その性能を検討した。（大きさは長さ 2cm×直径 1.1cm、重さは 1.5g）

このサンプラーの性能検討は水溶液中に添加した混合有機化学物質を新鮮空気バブリングし、有機化合物が含有する空気をテトラバックに導入した後、その空気をポンプ法と開発された拡散サンプラー法とで併行測定を行い、得られた化学物質の濃度の関係から拡散サンプラーの捕集速度を求めた。また実際、室内で従来のサンプラーと試作サンプラーを併行測定し濃度を比較した。

B. 研究方法

研究項目は次の項目となり、それぞれの項目にしたがって報告する。

1. 超小型、軽量サンプラーの設計
2. 分析方法、回収率（抽出率）、定量下限値
3. 拡散法測定の捕集速度、曝露濃度保障値と保存性
4. 既存サンプラーとの測定比較

（倫理面への配慮）

今回の報告は人に対する有害物質の影響ではなく分析、捕集方法の基礎的な研究である。これらの結果については、積極的に公表し、他の研究機関が測定する場合この技術を応用することができる。倫理面への配慮には該当しない。

1. 超小型、軽量サンプラーの設計

超小型サンプラーは大阪センターがモデルのサンプラーを設計し、柴田科学で製作した。形は円筒で大きさは外径 1.1cm、長さ 2cm である。揮発性化学物質の吸引は両端から行われる。吸引部分の面積（ πr^2 ）は 1.1 cm²、メンブランフィルター、充填材（捕集剤）、ウレタン、ウレタン、充填材、メンブランフィルターからなる。充填材は球状活性炭、DNPH 含浸シリカゲル（約 30mg）である。総重量は 1.5g である。（図 1）また他のサンプルと比較すると小さいことがわかる（写真 1）。

2. 分析方法

2-1. 検討化学物質の性質

検討化学物質 14 種類の性質は表 1 に示した。特異的な臭気をもっている脂肪族類と芳香族である。沸点は 99°C 以上で蒸気圧の低い物質も含まれる。

2-2. 分析機器と分析条件

分析機器は Agilent（米国）GC6890A / MS5973（GC/MS）と日立（日本）高速液体クロマトグラフ（L-7100）を使用した。

球状活性炭に捕集された環境中の化学物質は、二硫化炭素 1mL で抽出し後 GC/MS で分析した。GC/MS の分析方法パラメータは、注入量は温度 250°C、スプリット（スプリット比 5 : 1）、注入量は 1 μ L、キャリアガスはヘリウム、カラムは DB-1 60m×0.25mm×1.5 μ m（J & W）、分析温度条件は 40°C（13 分）→7°C / 分→280°C（2 分）、インターフェース温度 220°C、イオン化法 EI 法、イオン源温度は 230°C、データ採取時間 49.3 分である。内部標準としてトルエン d8 をしている。それぞれの定量確認イオンはトルエン-d8（100、99）、メチルエチルベンゼン（43、72）、1-ブタノール（56、43）、ベンゼン（78、77）、トルエン（91、92）、エチルベンゼン（91、106）、m/p/o-キシレン（91、106）、スチレン（104、77）、ピネン（93、92）、パラジクロロベンゼン（146、148）、2-エチル-1-ヘキサノール（57、83）、リモネン（68、67）である。

2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（DNPH）含浸シリカゲル捕集管に捕集された環境中のホルムアルデヒド、アセトン、アセトアルデヒドはHPLCで分析した。

HPLC 分析法のパラメータはアセトニトリル 2.5mL で抽出後、ホルムアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを液体クロマトグラフ / 紫外可視検出器（HPLC/UV）により分離定量する。ポンプ A は移動相（水 / テトラヒドロフラン = 500 : 100）、ポンプ B は移動相（アセトニトリル 100%）0.3 mL/min、移動相比 A : B = 55 : 45、洗浄液はアセトニトリル 100%、注入量は 1 μ L、カラム（SUPELCO ASCENTIS）2.1mm \times 250mm、粒径 5 μ m³、カラム温度 35 $^{\circ}$ C、UV 検出器は測定波長 360nm、データ採取時間 45 分である。

2-3. 抽出率（回収率）

捕集材は球状活性炭と、DNPH-シリカゲルを使用している。球状活性炭に捕集される 11 種類の物質（表 2）について、二硫化炭素と二硫化炭素 5%アセトン抽出溶媒で検討した。

検討濃度は最終濃度 1 μ g/mL と 0.2 μ g/mL の 2 種類で行った。1 μ g/mL は有機化合物が混合された標準溶液濃度 100 μ g/mL をサンプラーの活性炭に 10 μ L 添加し、空気を吹き付け乾燥し、1mL の溶媒で抽出した。0.2 μ g/mL は混合標準用液を 2 μ L 添加した。例数は 8 ~ 10 例である。

2-4. 機器定量下限値と分析定量下限値

GC/MS 分析の有機化合物、トルエン、エチルベンゼン、m/p/o-キシレン、スチレン、パラジクロロベンゼンは市販の標準試料（関東化学 VOCs 混合標準溶液Ⅲ（7 種混合）2mL）を希釈した。その他の化学物質は純粋な試薬を購入、天秤で秤量後、希釈し、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、5.0、10 μ g/mL の濃度を作製した。機器定量下限値は 0.1 μ g/mL の溶液を 5 回分析し、その標準偏差の 10 倍値とした。

HPLC 分析のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンは 2,4-DNPH 結合標準溶液を

購入（関東化学）、希釈し、0.015、0.075、0.15、0.75、1.5、7.5、15 μ g/mL の濃度を作製した。機器定量下限値は 0.15 μ g/mL の溶液を 10 回分析し、その標準偏差の 10 倍値とした。

3. 拡散型サンプラーの捕集速度

拡散型サンプラーの捕集速度は、ポンプ吸引による活性炭への捕集と拡散原理を用いた活性炭への捕集を併行測定し、ポンプ法で得られた化学物質濃度と拡散法で得られた濃度の比較から拡散型サンプラーの化学物質の捕集速度を求めた。この方法では数種類の異なる化学物質の捕集速度を同時に求めることが可能である。

3-1. 化学物質の気体発生と捕集方法

化学物質を蒸留水に溶解し、新鮮空気で溶液をバブリングさせて気体を発生させた。

化学物質の気体発生と捕集は次の方法で行なった。詳細は「シックハウス症候群の実態解明および具体的対応策に関する研究 平成 18 年度～平成 19 年度総合研究報告書」を参考にされたい。

- 1) 個々の化学物質を 10~50 μ L または 15mg を、蒸留水で 1 ℓ に定容、混合した溶液を試料とする。
- 2) 1) の試料 200mL をバブラーガラス瓶に入れ、新鮮空気を注入バブリングさせ、その空気を曝露バッグ（100L）に 3.5L/min で注入した。
- 3) 曝露バック（テドラバック 100L）には拡散型サンプラー（試作）とポンプ型の活性炭管（HFAC-2B:GL 製）による併行測定（1 時間）を数回行い、得られた捕集量を比較してサンプリング速度を求めた。
注）ポンプサンプラーは石鹼膜流量計で流量調整した。

（活性炭管の活性炭固定にガラスウールが使用されているが吸着は 1% 以下であった。）

3-2. 保存性

バブリング法で発生した空気が導入されている曝露バックに拡散型サンプラーを取り付けて1時間捕集し、アルミホイルで包装後4℃の冷蔵庫で保存した。

4. 既存サンプラーとの比較

試作サンプラーと既存サンプラー（スペルコ社製：高性能パッシブサンプラー VOC-SD、アルデヒド/ケトン捕集用パッシブサンプラー DSD-DNPH）とを住居環境で24時間の併行測定を行い比較した。

C. 研究結果

回収率（抽出率）、定量下限値

1. 検量線

GC/MS による定量分析は内部標準法で行なった。内部標準物質（IS）はトルエン-d8（ $0.2 \mu\text{g/mL}$ ）を用いた。標準溶液は市販されている試薬を IS の含有している溶媒に希釈して 0、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、5.0、 $10 \mu\text{g/mL}$ 濃度を調製した。標準溶液濃度に対応して直線的に検出感度は増加した。相関係数は 0.99 以上である（表 3 a）。

HPLC 法による定量分析は 0.015、0.075、0.15、0.75、1.5、7.5、 $15 \mu\text{g/mL}$ の濃度を分析した。標準溶液濃度に対応して直線的に検出感度は増加した。相関係数は 0.99 以上である（表 3 b）。

1-1. 捕集剤からの抽出率

捕集材は球状活性炭と、DNPH-シリカゲルを使用している。球状活性炭に捕集される 11 種類の物質について二硫化炭素と二硫化炭素に 5%アセトン抽出溶媒を検討した。標準溶液値（A）と抽出溶媒 1 mL で抽出値（B）と比較し（ $B/A \times 100\%$ ）この値を抽出率とした。抽出率の値は 5 回～10 回の平均値である。

二硫化炭素、二硫化炭素 5%アセトンの両抽出溶媒ともスチレンの抽出率が悪い（70.8～84.9%）。その他の有機化合物は抽出率

87.3%以上であった。抽出溶媒に著しい差は見られなかった（表 2）。

2-1. 機器定量下限値と分析定量下限値

GC/MS の機器下限値は標準溶液 $0.1 \mu\text{g/mL}$ の濃度を 5 回以上分析した値の標準偏差の 10 倍値とした。分析定量下限値は標準溶液 $0.2 \mu\text{g/mL}$ となるように活性炭に添加、空気乾燥後、二硫化炭素で抽出し 7 回以上分析した値の標準偏差の 10 倍値として、保障定量下限値は機器定量下限値と分析定量下限値を考慮して値を決定した（表 4）。保障定量下限値は $0.1 \sim 2 \mu\text{g/mL}$ が得られた。

HPLC の機器定量下限値は $0.15 \mu\text{g/mL}$ の標準溶液を 10 回分析した値の標準偏差の 10 倍値、安全を考慮した機器保障定量下限値はホルムアルデヒド 0.2、アセトアルデヒド 0.4、アセトン $0.4 \mu\text{g/mL}$ が得られた。

3. 捕集速度、曝露濃度保障値と保存性

3-1. 捕集速度

捕集速度はポンプ法と拡散法の関係から拡散法の捕集速度を求めた。バブラーで混合化学物質の気体を発生させ、一回の測定に 5 つのポンプサンプラーと 5 つの拡散サンプラーを一時間併行測定した。測定回数は 5 回から 7 回行った。ポンプの流量は 100 mL/min 、ホルムアセトアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンは $1,000 \text{ mL/min}$ で吸引した。ポンプ法と拡散法との間には高い有意な相関係数（0.99）が得られた（表 5 a、表 5 b、図 2 a、図 2 b）。

ポンプ法は $\mu\text{g/m}^3$ 、拡散法は μg であることから一次回帰式の傾きは容積 m^3 である。捕集時間は 60 分であるので容積（ $\text{m}^3 = 10^6 \text{ mL}$ ）/時間（60min）= mL/min となる。捕集速度はベンゼンは 11.7、トルエン 10、スチレンと 2-エチル-1-ヘキサノールは 3.3 mL/min が得られた。その他ホルムアセトアルデヒド 20.9、アセトアルデヒド 22.9、アセトン 19.7 mL/min が得られた。

3-2. 曝露濃度保障値

気中濃度に換算した定量下限値は装置定量下限値/（捕集速度×捕集時間）で求めた。気中濃度に換算した定量下限値はGC/MSで分析する化学物質は10.4(1.9)から138.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (47.1ppb)が得られた（表6a）。HPLCで分析するとホルムアルデヒド7(6)、アセトアルデヒド13(7)、アセトン14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (6ppb)が得られた（表6b）。

3-3. 保存性

拡散サンプラーで一時間捕集後に直ちに抽出した日を0日とした。捕集したサンプルはアルミホイルで包装後4°Cの冷蔵庫で保存後1日、3日、5日に抽出し分析した。0日の分析値を100%として、その変化を求めた。いずれの化学物質とも5日後まで安定であった（表7a、b）。

4. 既存サンプラーとの測定比較

既存サンプルとの併行測定の比較は20室内で行ない、検出されないものは省き、また曝露濃度保障値以下の値を含め得られた値を比較した。2-エチル-1-ヘキサノールで有意差が見られ、試作サンプル値が高値であった。他の化学物質は $p>0.05$ で有意差が見られなかった。

D. 考察

化学物質による健康影響は化学物質の持つ有害性と有害物質の生体への吸入量で決まるとされている。その吸入量を測定する方法として、生物学的モニタリング検査、曝露濃度の測定が主に用いられている。環境濃度からはその環境にいる時間を考慮し曝露濃度を計算されている。シックハウス症候群の研究では住居の環境濃度が主に測定されていた。症状を訴える者が症状の起こる原因として住居環境をその一つの原因としているからである。

今回は学童を対象にシックハウスの原因が住居環境、その他の行動範囲における環境濃度を把握する目的で、住宅環境をはじめ、個々の1日の化学物質の曝露測定を実施した。こ

の測定は学童個人に捕集サンプラーを取り付けることから軽量、小さく、目立ちにくいサンプラーで化学物質の定量性が保障されなくてはならない。この目的で大きさ2cm³、重さ1.5gのサンプルを試作し、このサンプルの性能を実験的に求め、既存サンプルとの併行測定を実施した。

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンはDNPH含浸シリカゲルに捕集し、他の化学物質は球状活性炭に捕集した。

球状活性炭の捕集では二硫化炭素と二硫化炭素とアセトン5%抽出液で抽出率を比較したが著しい差は見られなかった。アセトンが含まれるとクロマトグラフにノイズが多くみられることから二硫化炭素抽出を採用した。両者ともにスチレンの抽出率は低い（表2）。機器分析定量下限値と安全を考慮した保障定量下限値は0.1~2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ であった。

拡散型サンプルの捕集速度は拡散係数から理論的に求めることが可能であるが、一般的には実験に基づき個々の化学物質の捕集速度を求めている。今実験ではバブリング法で化学物質を気化させ、その空気をポンプ法と拡散法で併行測定し、その関係から捕集速度を求めた。ポンプ法濃度と拡散法濃度との関係はいずれの化学物質も高い相関係数が得られた。またその回帰式から捕集速度を求めた（表5a、b、図2a、b）。この捕集速度は試作サンプラーの吸引面積が1.1cm²と小さくそのことが吸引速度を小さくしていると思われる。この吸引速度と機器定量下限から曝露濃度保障値を求めると、それぞれの化学物質によって異なるが、最小値はリモネン1.9ppb、最大値はメチルエチルケトン47.1ppbであった（表6a、b）。

サンプルの保存性は捕集後、アルミホイルで包装し、冷蔵（4°C）保存することで5日までの実験では高い保存性を示した。

既存サンプラーとの室内環境の併行測定（24時間測定）では環境濃度有意な差は見られなかった。2-エチル-1-ヘキサノールに有意な差が見られているが既存サンプラーでは実験検討さ

れた捕集速度ではなく、文献に示された値を用いて計算し比較した値である。同じ方法で捕集速度を求めることが必要である。

現在、シックハウスの原因の一つは有機化学物質であることは良く知られており、これらの症状を訴える者の診療のサポートとして曝露量を知ることは、益々必要になり、幅広く診療現場で使用される。

E. 結論

- 1) 超小型、軽量サンプラーが2種類試作された(球状活性炭捕集剤とDNPH含浸シリカゲル捕集剤)。
- 2) 球状活性炭捕集剤サンプラーはメチルエチルケトン、1-ブタノール、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、m/p/o-キシレン、スチレン、ピネン、パラジクロロベンゼン、2-エチル-1-ヘキサノール、リモネンの低濃度の曝露測定、保存性が保障された。
- 3) DNPH含浸シリカゲル捕集剤サンプラーはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンの低濃度曝露測定、保存性が保障された。
- 4) このサンプラーは他の労働衛生分野の有害物質の曝露測定に応用できる。

F. 研究発表

1. 論文発表
特になし

2. 学会発表

第84回 日本産業衛生学会で発表予定
日時:平成23年5月18日(水)~20日(金)
場所:ニューピアホール(東京)
演題名:「シックハウス症状解明のための超小型、軽量、拡散サンプラーの開発1-アルデヒド測定用サンプラー-」
「シックハウス症状解明のための超小型、軽量、拡散サンプラーの開発2-VOC測定用サンプラー-」

H. 知的財産権の出願・登録状況

(予定を含む。)

1. 特許取得:
現在考えている
2. 実用新案登録:
現在考えている

参考文献

1. 岸玲子、厚生労働科学研究補助金、地域健康危機管理研究事業「シックハウス症候群の実態解明及び具体的対応方策に関する研究」平成18年-19年度 総合報告書 平成20年3月
2. Araki A, Eitaki Y, Kawai T, Kanazawa A, Takeda M, Kishi R, :Diffusive sampling and measurement of microbial volatile organic compounds in indoor air. Indoor Air 19; 421-432. 2009
3. Araki A, Eitaki Y, Kawai T, Kanazawa A, Morimoto K, Nakayama K, Shibata E, Tnaka M, Takigawa T, Yoshimura T, Chikara H, Saijo Y, Kishi R, :Relationship between selected indoor volatile organic compounds, so-called microbial VOC, and the prevalence of mucous membrane symptoms in single family homes. Science of Total Environment. 408; 2208-2215. 2010
4. Maejima Y, Kawai T, Miyai N, Eitaki Y, Terada K, Yoshimasu K, Miyashita K., Development of an Analytical Method for Evaluating Etyl Tertiary-Butyl Ether(ETBE) Exposure Using Airborne and Biological Samples J. Wakayama Med. Soc. 59:24-30. 2008.
5. Wessen B, Schoeps KO., : Microbial volatile organic compounds--what substances can be found in sick buildings? Analyst 121:1203-5. 1996
6. Katja E., Jutta B., Hanna O., Ursula K.,

- Erich J., Lothar D. :Determination of selected microbial organic compounds by diffusive sampling and dua-column capillary GC-FID-a new feasible approach for detection of an exposure to indoor mould fungi? J. Environ. Monit.,1: 445-452,1999
7. ANNE K.、YVES A.、VELI-MATTI K. . : Sensory Irritating Potency of Some Microbial Volatile Organic Compounds (MVOCs) and a Mixture of Five MVOCs Archives of Environmental Health. 54 : 342-352, 1999
 8. Pieckova E, Jesenska Z. : Microscopic fungi in dwellings and their health implications in humans. Ann Agric Environ Med. ;6 : 1-11. 1999
 9. Yasugi T.,Kawai T., Mizumuma K., Horiguti S., Iguchi H., Ikeda M. :Occupational dimethylformamide exposure 1.Diffusive sampling of dimethylformamide vapor for determination of time-weighted average concentration in air Int Arch Occup Environ Health. 63:449-453. 1992
 10. Kawai T., Yasugi T., Uchida Y., Ikeda M. A personal diffusive sampler for occupational acetone vapor exposure monitoring Toxicology Letters, 55:295-302. 1991
 11. Kawai T., Yasugi T., Uchida Y., Ikeda M. : Personal Diffusive Sampler for Methanol a Hydrophilic Solvent. :Bull. Environ. Contam. Toxicol. 44:514-520 1990

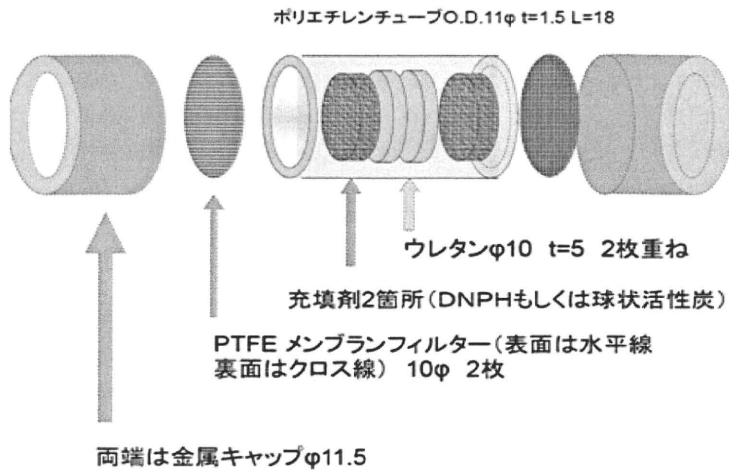


図1. 試作サンプラー

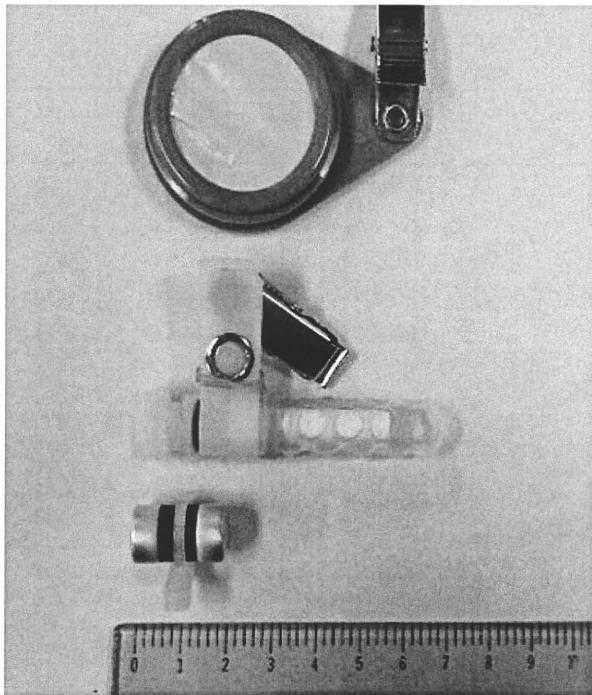


写真1. 他サンプラーとの比較

上:3M 有機ガスモニター

中:スペルコ製 拡散サンプラー VOC-SD

下:大阪センター試作サンプラー

試作サンプラーは非常に小さく、軽い

厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
分担研究報告書

表1. 検討物質の性質と分析方法

物質名	分子量	比重	純度	蒸気圧 (hPa)	分析方法	捕集材
1 メチルエチルケトン	72.11	0.805	99	95(20°C)	GC/MS	球状活性炭
2 1-ブタノール	74.12	0.81	99	6.0(20°C)	GC/MS	球状活性炭
3 ベンゼン	78.11	0.878	99.7	100(20°C)	GC/MS	球状活性炭
4 トルエン	92.14	0.867	*	29(20°C)	GC/MS	球状活性炭
5 エチルベンゼン	106.16	0.866	*	9.3(20°C)	GC/MS	球状活性炭
6 p/m/o-キシレン	106.16	0.861~0.880	*	6.39~8.79(20°C)	GC/MS	球状活性炭
7 スチレン	104.15	0.906	*	6.7(20°C)	GC/MS	球状活性炭
8 ピネン	136.26	0.86	95		GC/MS	球状活性炭
9 p-ジクロロベンゼン	147	1.01	*	1.7(20°C)	GC/MS	球状活性炭
10 2-エチル-1-ヘキサノール	130.23	0.883	99	0.13(20°C)	GC/MS	球状活性炭
11 リモネン	136.23	0.845	97	1.9(20°C)	GC/MS	球状活性炭
12 ホルムアルデヒド	30.03	1.08	**	5186(25°C)	HPLC	DNPHシリカゲル
13 アセトアルデヒド	44.05	0.788	**	1010(20°C)	HPLC	DNPHシリカゲル
14 アセトン	58.08	0.791	**	247(20°C)	HPLC	DNPHシリカゲル

* は関東化学、VOCs混合標準原液Ⅲ(7種混合)

** は関東化学、ホルムアルデヒド類-2,4-DNPH混合標準原液

表2. 抽出率

物質名	二硫化炭素抽出		二硫化炭素とアセトン5%抽出	
	1.0 μg/mL	0.2 μg/mL	1.0 μg/mL	0.2 μg/mL
メチルエチルケトン	91.7	105.5	103.0	98.7
1-ブタノール	92.0	87.3	109.9	94.3
ベンゼン	92.2	105.2	105.5	98.6
トルエン	103.4	99.3	103.8	102.6
エチルベンゼン	98.9	98.4	104.0	104.4
p/m/o-キシレン	97.8	99.2	102.8	102.9
スチレン	81.0	70.8	84.9	79.5
ピネン	94.3	99.1	102.1	103.7
p-ジクロロベンゼン	91.5	92.9	94.0	95.7
2-エチル-1-ヘキサノール	86.3	101.5	99.7	89.6
リモネン	94.1	100.3	99.1	103.9

1.0 μL: 混合された標準溶液濃度100 μg/mLをサンプラーの活性炭に10 μL添加し、空気を吹き付け乾燥し、1mLの溶媒で抽出

0.2 μL: 混合標準用液を2 μL添加した。

N:5から10例の抽出率の平均値

表3a. GC/MS 分析物質の検量線の傾き

物質名	回帰式	相関係数
1 メチルエチルケトン	$y = 5.963x - 0.325$	0.999
2 1-ブタノール	$y = 2.503x - 0.353$	0.997
3 ベンゼン	$y = 9.857x + 1.408$	0.999
4 トルエン	$y = 11.749x - 0.276$	0.999
5 エチルベンゼン	$y = 13.906x - 0.699$	0.999
6 p/m-キシレン	$y = 11.258x - 0.818$	0.999
7 スチレン	$y = 7.992x - 0.973$	0.999
6 o-キシレン	$y = 11.767x - 0.709$	0.999
8 ピネン	$y = 6.390x - 0.612$	0.999
9 p-ジクロロベンゼン	$y = 6.688x - 0.381$	0.999
10 2-エチル-1-ヘキサノール	$y = 3.525x - 0.694$	0.999
11 リモネン	$y = 3.675x - 0.215$	0.999

標準溶液の濃度(0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10 μ g/mL)を分析した

表3b. HPLC 分析物質の検量線の傾き

物質名	回帰式	相関係数
12 ホルムアルデヒド	$y = 275456x - 692.31$	0.999
13 アセトアルデヒド	$y = 199163x + 1474.9$	0.999
14 アセトン	$y = 146045x + 2214.3$	0.999

DNPH反応標準溶液の濃度(0, 0.015, 0.075, 0.15, 0.75, 1.5, 7.5, 15 μ g/mL)を分析した。

表4a. GC/MS機器定量下限値と分析定量下限値

物質名	分子量	機器定量下限値	分析定量下限値	保障定量下限値
		$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/mL}$
メチルエチルケトン	72.11	0.22	1.37	2
1-ブタノール	74.12	0.01	0.12	0.5
ベンゼン	78.11	0.44	0.80	1
トルエン	92.14	0.23	0.37	0.5
エチルベンゼン	106.16	0.21	0.53	1
p/m-キシレン	106.16	0.23	0.60	1
スチレン	104.15	0.09	0.22	0.5
o-キシレン	106.16	0.10	0.48	0.5
ピネン	136.26	0.06	0.36	0.5
p-ジクロロベンゼン	147	0.07	0.82	1
2-エチル-1-ヘキサノール	130.23	0.02	0.11	0.5
リモネン	136.23	0.01	0.07	0.1

機器分析下限値は標準溶液 $0.1\mu\text{g/mL}$ の濃度を5回以上分析した値の標準偏差の10倍値

分析定量下限値は標準溶液 $0.2\mu\text{g/mL}$ となるように活性炭に添加し、空気乾燥後7回以上分析した値の標準偏差の10倍値

保障定量下限値は機器定量下限値と分析定量下限値を考慮して決定した値

表4b. HPLC機器定量下限値

物質名	分子量	機器定量下限値	機器保障定量下限値
		$\mu\text{g/mL}$	$\mu\text{g/mL}$
ホルムアルデヒド	30.03	0.13	0.2
アセトアルデヒド	44.05	0.35	0.4
アセトン	58.08	0.35	0.4

表5a. GC/MS分析物質のポンプ法と拡散型サンプラー（試作品）の関係

	物質名	回帰式	相関係数	捕集速度 mL/min
1	メチルエチルケトン	$y = 0.0006x + 0.0115$	0.99	10
2	1-ブタノール	$y = 0.0004x - 0.0352$	0.99	6.7
3	ベンゼン	$y = 0.0007x + 0.1133$	0.99	11.7
4	トルエン	$y = 0.0006x + 0.0876$	0.99	10
5	エチルベンゼン	$y = 0.0006x + 0.0259$	0.99	10
6	p/m-キシレン	$y = 0.0006x + 0.0176$	0.99	10
7	スチレン	$y = 0.0002x - 0.005$	0.99	3.3
	o-キシレン	$y = 0.0006x + 0.0051$	0.99	10
8	ピネン	$y = 0.0005x + 0.0166$	0.99	8.3
9	p-ジクロロベンゼン	$y = 0.0006x + 0.0006$	0.99	10
10	2-エチル-1-ヘキサノール	$y = 0.0002x + 0.0936$	0.99	3.3
11	リモネン	$y = 0.0004x + 0.0256$	0.99	6.7

混合溶剤蒸気を吸引ポンプ00mL/min、60分間捕集した濃度と拡散サンプラー60分間捕集した値より求めた。図2参照

表5b. HFポンプ法と拡散型サンプラー（試作品）の関係

	物質名	回帰式	相関係数	捕集速度 mL/min
12	ホルムアルデヒド	$y = 0.7972x - 0.0069$	0.98	20.9
13	アセトアルデヒド	$y = 0.7336x + 0.0019$	0.99	22.7
14	アセトン	$y = 0.8532x - 0.0267$	0.99	19.7

混合溶剤蒸気を吸引ポンプ1.000ml/min、60分間捕集した濃度と拡散サンプラー60分間捕集した値より求めた。図2参照